

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

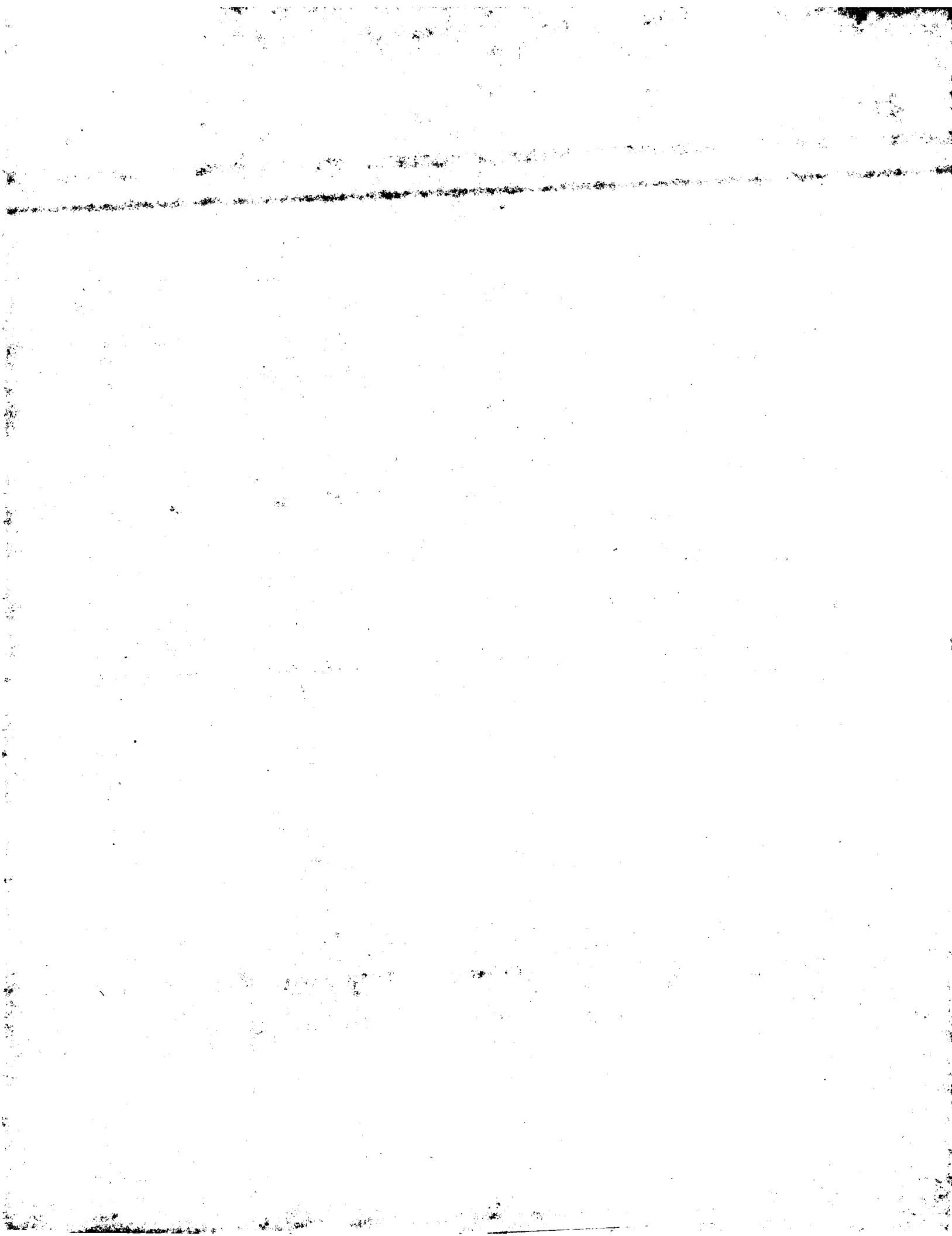
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



New 5-amino-1-pyridyl-pyrazole derivs - useful as herbicides**Patent Assignee:** BAYER AG**Inventors:** GEHRING R; SANTEL H J; SCHALLNER O; SCHMIDT R R; STETTER J**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3520330	A	19861211	DE 3520330	A	19850607	198651	B
EP 207285	A	19870107	EP 85107125	A	19850526	198701	
AU 8658404	A	19861211				198704	
JP 61282376	A	19861212	JP 86130409	A	19860606	198704	
DK 8602667	A	19861208				198709	
BR 8602640	A	19870203				198711	
HU 41765	T	19870528				198725	
DD 247372	A	19870708				198747	
ES 8801244	A	19880301	ES 555817	A	19860606	198816	
ZA 8604236	A	19880427	ZA 864236	A	19860606	198821	
ES 8801816	A	19880501	ES 87557541	A	19870514	198824	
ES 8801817	A	19880501	ES 87557545	A	19870514	198824	
ES 8801818	A	19880501	ES 87557546	A	19870514	198824	
ES 8801913	A	19880516	ES 87557542	A	19870514	198826	
ES 8801914	A	19880516	ES 87557544	A	19870514	198826	
ES 8802041	A	19880601	ES 87557543	A	19870514	198828	
US 4772312	A	19880920	US 86866638	A	19860522	198840	
ES 8802511	A	19881016	ES 87557547	A	19870514	198849	

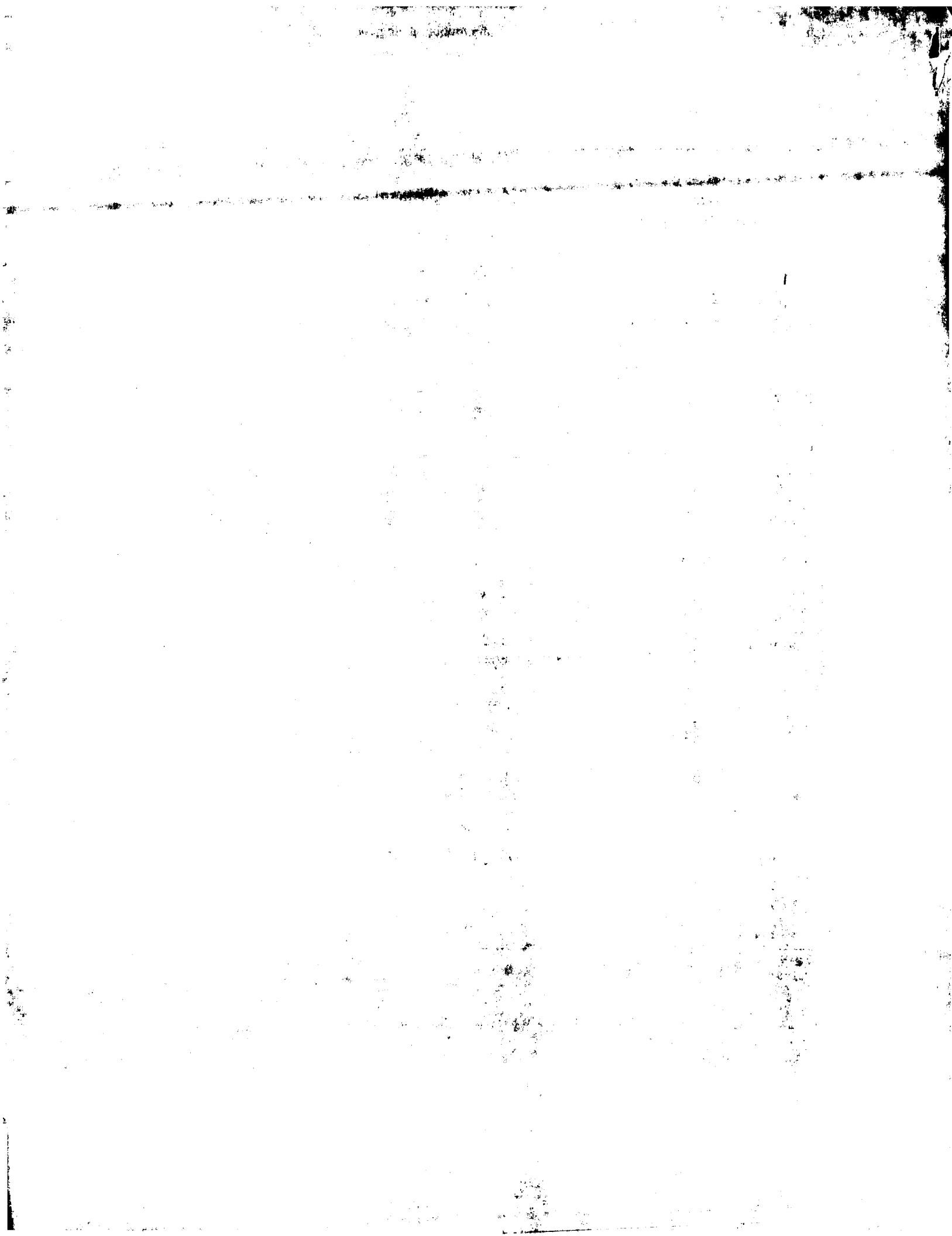
Priority Applications (Number Kind Date): DE 3520330 A (19850607)**Cited Patents:** 3. journal ref.; DE 3129429; EP 151867 ; EP 34945 ; GB 2136427; GB 893755**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3520330	A		120		
EP 207285	A	G			

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**Abstract:**

DE 3520330 A

(A)5-Amino-1-pyridyl-pyrazoles of formula (I) are new; where R1 = H or 1-12C alkyl; R2 = H, NO₂, NO, halogen or COR₅; R3 = H, CXR₆ or S(O)_nR₇; R4 = H, alkyl, CXR₆ or S(O)_nR₇, or R4 may be a cation when R3 = SO₂R₇; R5 = H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl,



opt. subst. cycloalkyl or aryl, alkoxy, alkylthio, opt.substd. aryloxy or arylthio, mono- or dialkylamino or opt.substd. arylamino; R6 is as defined for R5 but not OH; X = O or S; n = 0-2; R7 = alkyl, haloalkyl or opt. subst. aryl; Py = subst. C-bonded pyridyl.

USE/ADVANTAGE - (I) are herbicides, e.g. with higher activity and better selectivity than 4-cyano-5-propionamido-2-(2,3,4-trichlorophenyl)-pyrazole (DE 3226513) in pre- and post-emergence tests. (III) also have herbicidal activity. (120pp Dwg.No.0/0)

US 4772312 A

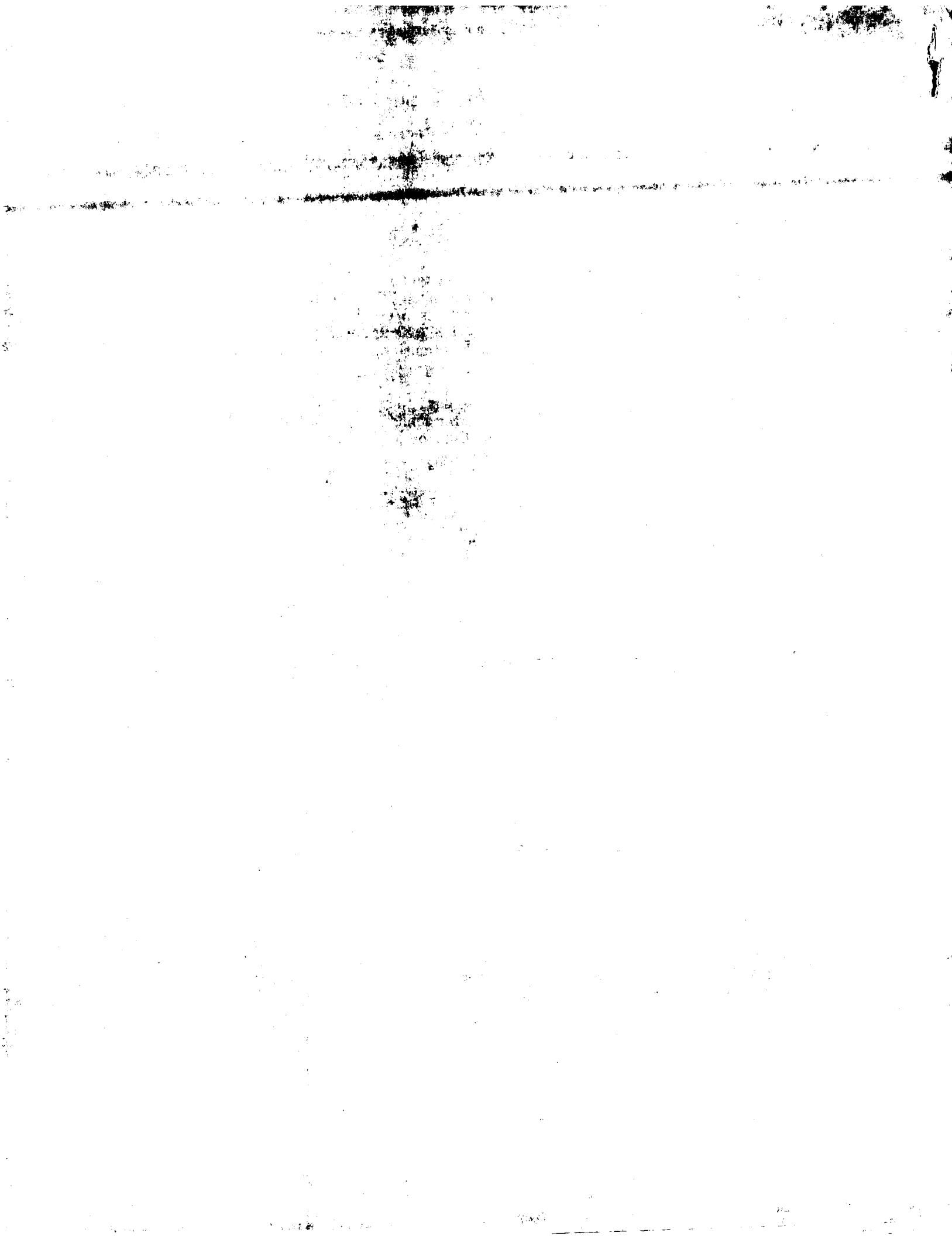
New 5-amino-1-pyridyl-pyrazoles have formula (I) where R2 is H, NO₂, NO, halogen or -COR₅ (where R5 is H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkoxy, alkylthio, (di)alkylamino, haloalkyl, opt. subst. cycloalkyl, opt. subst. phenyl, phenoxy, phenylthio or phenylamino); R3 is H or -CXR₆ (where X is O or S; R6 is as defined for R5) or is -S(O)_n-R7 (where n is 0, 1 or 2 and R7 is alkyl, halogenoalkyl or opt. subst. phenyl); R4 is H, -C(:X)-R6, or -S(O)_n-R7, or is alkyl or, if R3 is -SO₂R7, is also 1 equiv. of an alkali, alkaline earth or transition metal cation bonded in salt form, or is opt. subst. ammonium; Py is opt. subst. 2-, 3- or 4-pyridyl.

5-Amino-1-(3,5-dichloropyrid-2-yl)-4-nitropyrazole is typical. Cpd. (I) are prep'd. by reaction of pyridylhydrazines of formula Py-NH-NH₂ with an acrylonitrile deriv. of formula (A)CH:C(R2)(CN) (where A is Hal, OH, alkoxy or dialkylamino) to give a pyridylhydrazone deriv. of formula Py-NH-NH-CH:C(R2)(CN) which is then cyclised.

USE - As herbicides. (27pp)

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 4829546



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3520330 A1

⑮ Int. Cl. 4:
C07D 401/04
A 01 N 43/56

Behördeneigentum

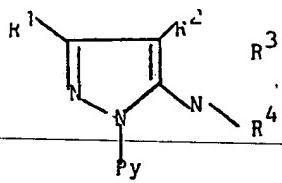
DE 3520330 A1

⑰ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

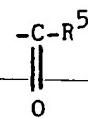
⑰ Erfinder:
Schallner, Otto, Dr., 4019 Monheim, DE; Gehring,
Reinhold, Dr.; Stetter, Jörg, Dr., 5600 Wuppertal,
DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 5000 Köln, DE;
Schmidt, Robert R., Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE

⑯ 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I),



substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkythio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
R³ für Wasserstoff, für einen Rest



in welcher
R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoff-
atomen steht,
R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen n oder für einen
Rest



steht, wobei
R⁶ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halo-

oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷, steht
R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷, steht, und für den Fall, daß R³
für einen -SO₂-R⁷-Rest steht auch für ein salztartig gebunde-
nes anorganisches oder organisches Kation steht,
R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl,
Alkoxyalkyl, Alkythioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für

DE 3520330 A1

für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryla-
mino steht,
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls ...

2

5

Patentansprüche

1. 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I),

10



15

in welcher

15
R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12
Kohlenstoffatomen steht,

20

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder
für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei
||
O

25

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl,
Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkyl-
thioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls
substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls
substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dial-
kylamino oder für gegebenenfalls substituiertes
Arylamino steht,

30

35

R³ für Wasserstoff, für ein n Rest -C-R⁶ der für
einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht,

X

||

5

X

||

R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest -C-R⁶
oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht, und für den
Fall, daß R³ für einen -SO₂-R⁷-Rest steht auch
10 für ein salzartig gebundenes anorganisches oder
organisches Kation steht,

10

R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halo-
genalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gege-
benenfalls substituiertes Cycloalkyl, für
gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy,
Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes
Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes
Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für
gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
20

20

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

25

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht und

30

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht.

35

5 2. 5-Amino-1-pyridylpyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

10 R¹ für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

15 R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei
||
O

20 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in

5

3520330

5 in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

10

R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für
||
x

oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht.

15

R^4 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für
 $\begin{array}{c} || \\ X \end{array}$

einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für den Fall, daß R^3 für einen Rest $-SO_2-R^7$ steht auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, wobei

30 R⁶ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

5 in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des
Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschiede-
nen Halogenatomen steht, außerdem für gege-
benenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder
verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder
10 C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit
3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils
gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich
oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy,
Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als
15 Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen:
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen
20 Halogenatomen,

R⁷ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4
Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis
25 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich
oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen:
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
30 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen,

- 5 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
 Py für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder
 10 verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl
 oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten
 in Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy
 oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlen-
 15 stoffatomen im Alkylteil, jeweils geradkettiges
 oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy
 mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis
 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder
 ein Rest $-S(O)_m-R^9$, wobei
 20 R⁹ für Amino, für jeweils geradkettiges oder ver-
 zweigtes Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino mit
 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen
 Alkylteilen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4
 25 Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 9 gleichen oder
 verschiedenen Halogenatomen steht und
 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

30

35

ORIGINAL INSPECTED

L A 23 743

07.06.86

3520330

8

5 3. 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I) gemäß
Anspruch 1, in welcher

10 R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder
i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,
Brom, Iod oder für einen Rest -C-R⁵ steht,
wobei



15 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n-
oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,
Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl,
Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl,

20 Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Etheno,
Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylami-
no, Dimethylamino, Trifluormethyl, Trichlor-
ethyl, Dichlorfluoreethyl, Difluorchloreethyl,
Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlor-

25 methyl, 1-Chloreethyl, 2-Chloreethyl, 2-Bromo-
ethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl,
für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,
Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituier-
tes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

30 für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach,
gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy,
Chlor oder Trifluormethyl substituiertes
Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino
steht,

35

3520330

einen Rest $-S(0)_n - R^7$ steht,

x

25 R⁶ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlorethyl, Dichlorfluoreethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlor-m thyl, 1-Chlor thyl, 2-Chloreethyl, 2-Bromethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für

07-06-1971

3520330

10
- 23 -

- 5 jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,
Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach,
gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy,
10 Chlor oder Trifluormethyl substituiertes
Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino
steht,
- 15 R⁷ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-,
s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl,
Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für
gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder
verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder
20 Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- 25 Py für jeweils ein- bis vierfach, gleich oder
verschieden substituiertes 2-Pyridyl oder
4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in
Frage kommen: Cyano, Nitro, Fluor, Chlor,
30 Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-,
i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxy-
carbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl,
Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluor-
chloromethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl,

35

07-08-1986

M

3520330

5 Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluor-
 ethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl,
 Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl,
 Pentachlorethyl, Trifluormethoxy, Trichlor-
 methoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlor-
10 methoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy,
 Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluor-
 ethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy,
 Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy,
 Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^9$,

15

wobei

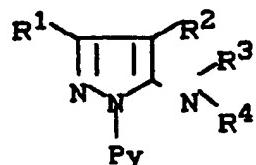
20 R⁹ für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
 amino, Diethylamino, Fluordichlormethyl,
 Difluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlor-
 ethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht
 und

25

m für eine Zahl 0,1 oder 2 steht.

4. Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1-pyridyl-
 pyrazolen der Formel (I),

30



(I)

35

Le A 23 743

07.06.1981

3520330

12

in welcher

5

R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

10

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest -C-R⁵ steht, wobei
||
O

15

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

20

25

R³ für Wasserstoff, für einen Rest -C-R⁶ oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht,

30

R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest

X

||

-C-R⁶ oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht und für den Fall, daß R³ für einen -SO₂-R⁷-Rest steht auch für in salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,

35

5 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl,
 Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für
 gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für
 gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alk-
 oxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substitu-
 10 iertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituier-
 tes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino
 oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl-
 amino steht,

15 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

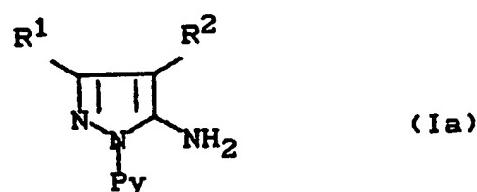
20 R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenen-
 falls substituiertes Aryl steht und

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl
 steht,

25 dadurch gekennzeichnet, daß man

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
 zol-Derivate der Formel (Ia),

30



35

in welch r

07-06-25

14

3520330

5 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man Pyridylhydrazine der Formel (II),

10



in welcher

15 Py die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),



in welcher

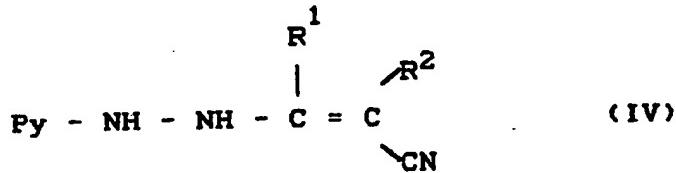
25 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben
und

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino steht,

30

zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt zu den Pyridylhydrazin-Derivaten der Formel (IV),

5



10

in welcher

R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert,

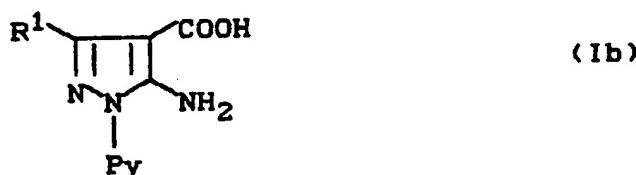
20

oder daß man

b) die erfindungsgemäßen
5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel
(Ib),

25

30

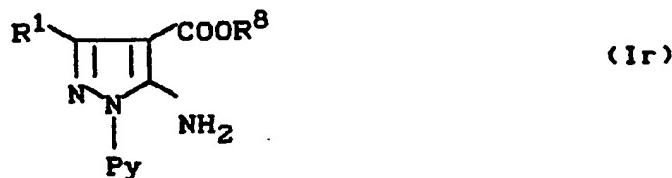


in welcher

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,
35

5 erhält, wenn man 4-Alkoxy carbonyl-5-amino--
pyrazole der Formel (Ia)

10



in welcher

15

R^1 , R^8 und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

20

an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazol-
ringes gegebenenfalls in Gegenwart eines
Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Katalysators, verseift,
oder daß man

25

c) die erfindungsgemäßen
5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel
(Ic),

30



in welcher

35

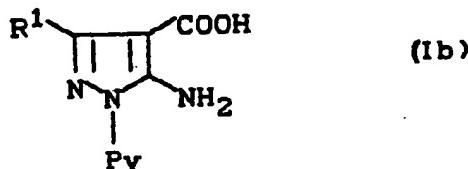
R^1 und Py di ob n ang g ben Bed utung
haben,

17
- 100 -

3520330

5 erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

10



15

in welcher

R¹ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

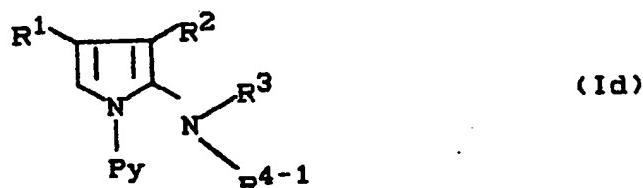
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, decarboxyliert,

25

oder daß man

d) die erfindungsgemäßen
5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id),

30



35

in welcher

X

||

R⁴-¹ für Alkyl, für in n Rest -C-R⁶ oder für einen Rest -S(O)ₙ-R⁷ steht und

07.06.66

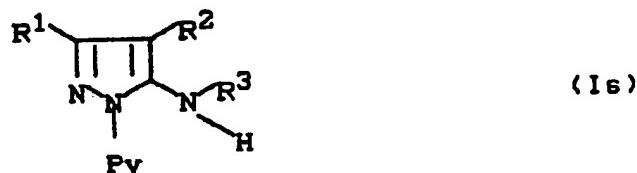
3520330

- 101 -

5 $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, X$ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I₆)

10



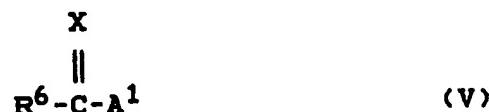
15

in welcher

20 R^1, R^2, R^3 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

(d- α) mit Verbindungen der Formel (V),

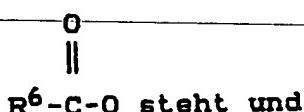
25



in welcher

30

A^1 für Halogen oder für einen Rest



35 R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben, oder

L A 23 743

19
- 102 -

3520330

5 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),



in welcher

10 A² für Halogen steht und

R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung
haben,

15 oder

(d-γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),



in welcher

25 R⁸ für Alkyl steht und
A³ für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy
oder Alkoxyssulfonyloxy steht,

30 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
nungsmittels und gegebenenfalls in Gegen-
wart eines Säurebindemittels umsetzt,

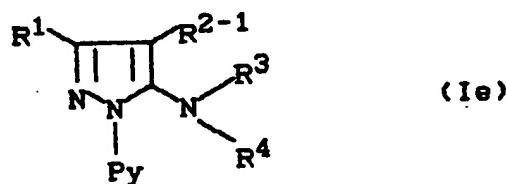
oder daß man

35 e) die rfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
z 1-Derivate der Formel (Ie),

20
- 203 -

3520330

5



10

in welcher

R²⁻¹ für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl,
Alkanoyl oder Aroyl steht und

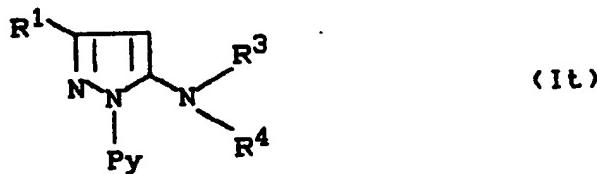
15

R¹, R³, R⁴ und Py die oben angegebene Bedeu-
tung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
zol-Derivate der Formel (Ii),

20

25



in welcher

30

R¹, R³, R⁴ und Py die oben angegebene
Bedeutung haben,

35

07.06.19

21
- 24 -

3520330

5

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),

$R^{2-1}A^4$

(VI)

in welcher

10

A^4 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht und

R^{2-1} die oben angegebene Bedeutung hat,

15

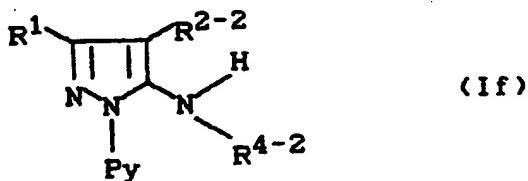
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,

20

oder daß man

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (If)

25



30

in welcher

R^{2-2} für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,

35

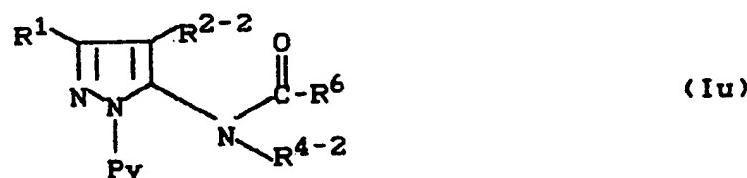
R^{4-2} für Wasserstoff oder Alkyl steht und

22
- 100 -

3520330

5 R¹ und Py die oben angegebene Bedeutung
 haben,

10 erhält, wenn man 5-Acylamino-1-pyridyl-pyra-
 zole der Formel (Iu)



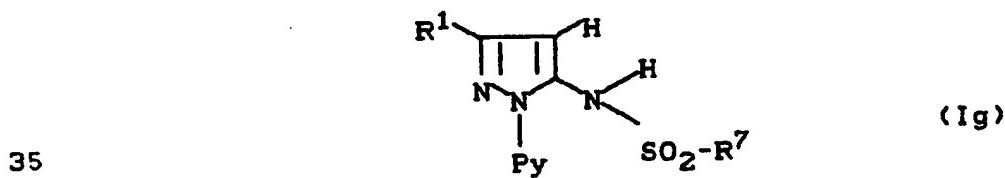
in welcher

20 R¹, R²⁻², R⁴⁻², R⁶ und Py die oben angegebene
 Bedeutung haben,

25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
 mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position
 des Pyrazolringes deacyliert,

oder daß man

30 g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
 zol-Derivate der Formel (Ig)



5

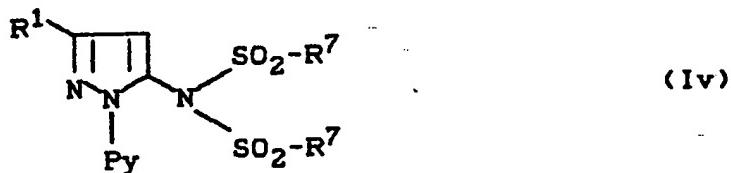
in welcher

R^1 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

10

erhält, wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole
der Formel (Iv)

15



20

in welcher
 R^1 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

25

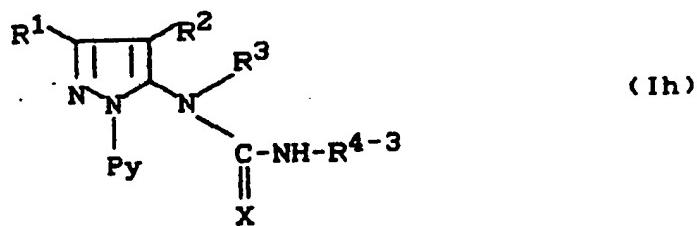
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines
Verdünnungsmittels spaltet,

oder daß man

30

h) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
zol-Derivate der Formel (Ih)

35



5 in welcher

R⁴⁻³ für Alkyl oder für gegebenenfalls substi-
tuiertes Aryl steht und

10 R¹, R², R³, X und Py die oben angegebene
Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole
der Formel (Ia),

15

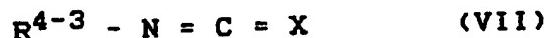


20

in welcher

25 R¹, R², R³ und Py die oben angegebene Bedeu-
tung haben,

mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



30

in welcher

R⁴⁻³ und X die oben angegebene Bedeutung
haben,

35

07.06.88

25

3520330

- 108 -

5

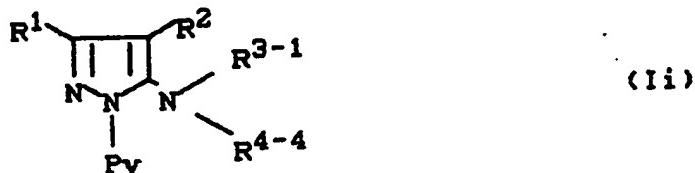
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10

oder daß man

- i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ii),

15



in welcher

20

R⁴⁻⁴ für Alkyl steht,

R³⁻¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht und

25

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII),

30



35

in w lcher

07.06.65

26

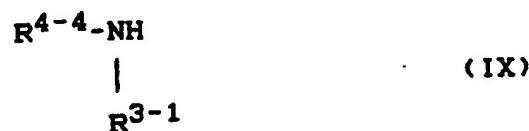
- 109 -

3520330

5 Y für Halogen steht und

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

10 mit Aminen der Formel (IX),



15 in welcher

R⁴⁻⁴ für Alkyl steht und

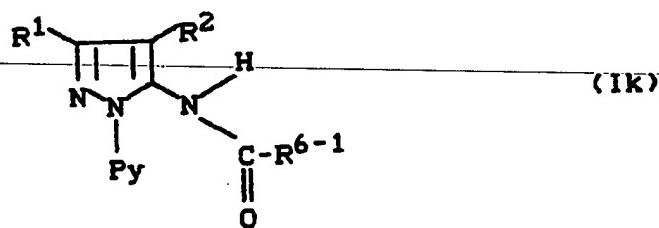
R³⁻¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,

25 oder daß man

k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
zol-Derivate der Formel (Ik),

30



35

07-06-38

22

3520330

- 10 -

5

in welcher

10

R^{6-1} für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht, und

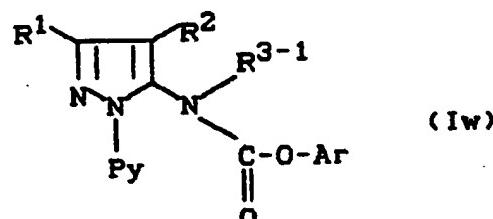
15

R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

erhält, wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),

25



in welcher

30

R^{3-1} für Wasserstoff oder für einen Rest



-C-O-Ar steht, wobei

35

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

28

07-06-51

3520330

- 11 -

5 \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (X),

$$R^{6-1} - H(x)$$

in welcher

R^{6-1} die oben angegebene Bedeutung hat,

15

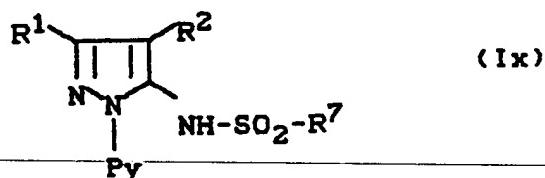
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt,
oder daß man

20

1) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyrazol-Derivaten der Formel (IX) erhält,

wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix).

25



in welcher

35

R^1 , R^2 , R^7 und Py di oben angegebene B deutung hab n,

07.06.82

28

3520330

- 212 -

5

entweder mit Salzen der Formel (XI),

$M^{\oplus} - G^{\ominus}$ (XI)

10 in welcher

M^{\oplus} für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und

15 G^{\ominus} für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,

20 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittel am Stickstoff der Sulfonamidgruppe ein Salz bildet.

5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

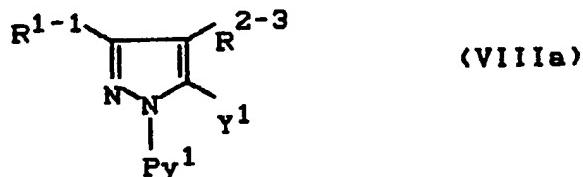
7. Verwendung von 5-Amino-1-pyridyl-pyrazolen der Form 1 (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, zur Bekämpfung von Unkräutern.

5 8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

10

9. 5-Halogenpyrazole der Formel (VIIa),

15



in welcher

20

R¹⁻¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R²⁻³ für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei

25

||

O

30

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

35

07.06.35

31

3520330

- 114 -

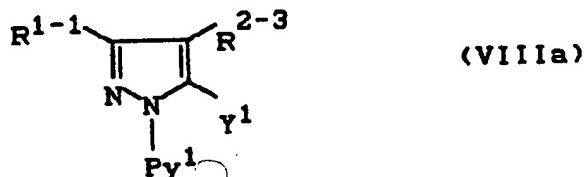
5 γ^1 für Halogen steht und

Py¹ für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl
steht,

10 wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R¹⁻¹
für Methyl, R²⁻³ für Wasserstoff und γ^1 für Chlor
steht, Py¹ nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest
steht.

15 10. Verfahren zur Herstellung von 5-Halogenpyrazolen der
Formel (VIIIa),

20



in welcher

25 R¹⁻¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis
12 Kohlenstoffatomen steht,

30

R²⁻³ für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder
für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei



35

32
- 415-

3520330

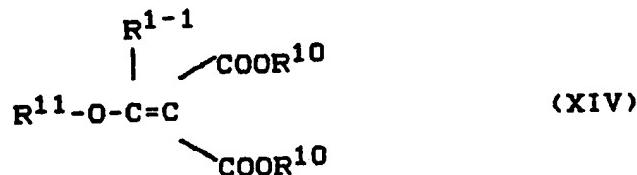
5 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl,
Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkyl-
thioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenen-
falls substituiertes Aryloxy, für gegebenen-
falls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substitu-
iertes Arylamino steht,

15 y¹ für Halogen steht und

Py¹ für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl
steht,

20 wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R¹⁻¹
für Methyl, R²⁻³ für Wasserstoff und Y¹ für Chlor
steht, Py¹ nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest
steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxymethy-
len-malonester der Formel (XIV),

25



30

in welcher

R¹⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

35 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander r j weils für
Alkyl, insbesondere für Methyl od r Ethyl stehen,

007-006-100

33

07-000-000

34

3520330

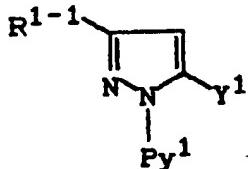
- 117 -

5 in welcher

R¹⁻¹ und Py¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

10 und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, umgesetzt, und gegebenenfalls in einer 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIb),

15



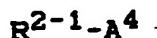
(VIIIb)

in welcher

20 R¹⁻¹, Y¹ und Py¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI)

25



(VI)

in welcher

30 R²⁻¹ für Halogen, Nitroso, Nitro, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und

35

017-006-0000

35

3520330

- 448 -

5 A⁴ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe
steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmit-
tels, und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, in
4-Stellung substituiert.

15

20

25

30

35

07-06-86

36

3520330

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

KM/li-c

Ib

10

31. MAI 1985

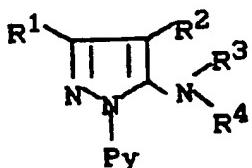
5-Amino-1-pyridyl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole,
15 mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 5-Amino-1-aryl-pyrazole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, herbizide, insbesondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen (vergl. z.B. DE-OS 32 26 513).

Deren herbizide Wirkung gegenüber Schadpflanzen ist
25 jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht immer in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



(I)

35

07-08-2020

37
- 2 -

3520330

5 in welcher

10 R^1 für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

15 R^2 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest $-C-R^5$ steht, wobei
||
O

20 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

25 R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$, steht,
||
X

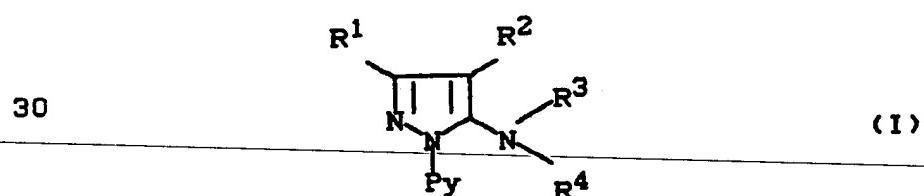
30 R^4 für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, und für den Fall, daß R^3 für einen $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für in salzartig gebunden s anorganisch s oder organisches Kation steht,
||
X

5 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

10 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
15 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und
20 Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht,

gefunden.
25 Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



35 in w lcher

5 R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest -C-R⁵ steht, wobei
 10 ||
 O

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
 15
 20

R³ für Wasserstoff, für einen Rest -C-R⁶ oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht,
 25

R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest -C-R⁶ oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht und für den Fall, daß R³ für einen -SO₂-R⁷-Rest steht auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
 30

~~-x-~~

5 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

10

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

20

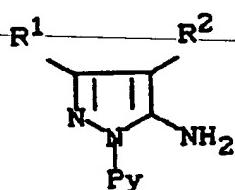
Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht,

nach folgenden Verfahren herstellen lassen:

25 Man erhält

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ia),

30



(Ia)

35

in w lcher

41

000-000-000

3520330

5 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Pyridylhydrazine der Formel (II),



10

in welcher

Py die oben angegebene Bedeutung hat,

15

mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),



20

in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

25

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino
steht,

30

zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gege-
benenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels
umsetzt zu den Pyridylhydrazin-Derivaten der Formel
(IV),

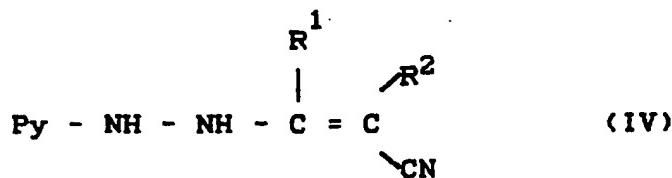
35

07-06-95

42

3520330

5



10

in welcher

R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert,

20

oder man erhält

b) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

25



30

in welcher

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 4-Alkoxy carbonyl-5-amino-pyrazol der Form I (Ic)

43
07-06-1955

3520330

5



10

in welcher

R¹, R⁸ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazolringes
in allgemein üblicher Art und Weise, gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenen-
falls in Gegenwart eines Katalysators, verseift,

20

oder man erhält

- c) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivate der Formel (Ic),

25



30

in welcher

R¹ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivat d
Form I (Ib),

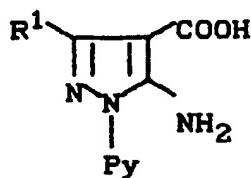
44

07-06-05

- - -

3520330

5



(Ib)

10

in welcher

 R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

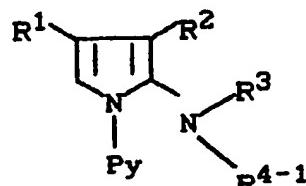
in allgemein üblicher Weise, gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebe-
nenfalls in Gegenwart eines Katalysators,
decarboxyliert,

20

oder man erhält

d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivate der Formel (Id),

25



(Id)

30

in welcher

35

X

||

 R^{4-1} für Alkyl, für in n Rest $-\text{C}-\text{R}^6$ od r für einen
Rest $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^7$ st ht und

OP-016-015

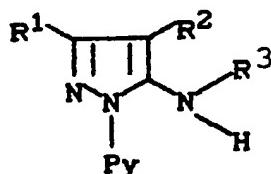
45

3520330

5 R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel
(Ia)

10



(Ia)

15

in welcher

20 R^1 , R^2 , R^3 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

(d- α) mit Verbindungen der Formel (V),



in welcher

30

$$\begin{array}{c} O \\ || \\ A^1 \quad \text{für Halogen oder für einen Rest } R^6-C-O- \end{array}$$

steht und

35 R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
oder

5 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),



in welcher

10

A^2 für Halogen steht und

R^7 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15

oder

(d-γ') mit Verbindungen der Formel (Vb),



20

in welcher

R^8 für Alkyl steht und

25

A^3 für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder
Alkoxyssulfonyloxy steht,

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,

oder man erhält

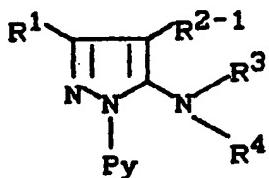
35 e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivat der Form 1 (Ie),

OP-A06.05

47

3520330

5



(Ie)

10

in welcher

R^{2-1} für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl, Alkanoyl
oder Aroyl steht und

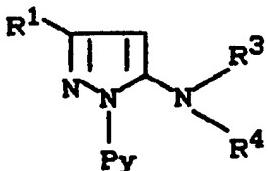
15

R^1 , R^3 , R^4 und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

20

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der
Formel (It),

25



(It)

in welcher

30

R^1 , R^3 , R^4 und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),

35

$R^{2-1}-A^4$

(VI)

in welch r

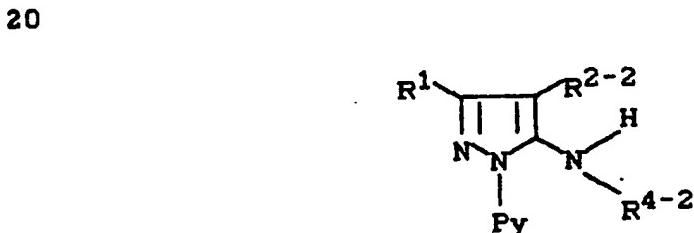
5 A^4 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht und

R²⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

10 oder mit anderen üblichen elektrophilen Agenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,

15 oder man erhält

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (If)



25 in welcher

R²⁻² für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,

30 R⁴⁻² für Wasserstoff oder Alkyl steht und

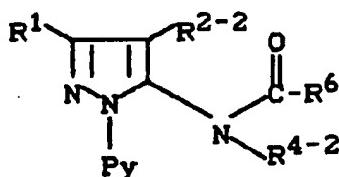
R¹ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35 wann man 5-Acylamin-1-pyridyl-pyrazole d r Formel (Iu)

49
000-000-00

3520330

5



(Iu)

10

in welcher

R¹, R²⁻², R⁴⁻², R⁶ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

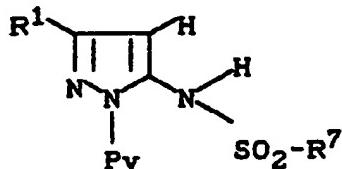
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position des Pyrazolringes deacyliert,

20

oder man erhält

g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig)

25



(Ig)

30

in welcher

R¹, R⁷ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

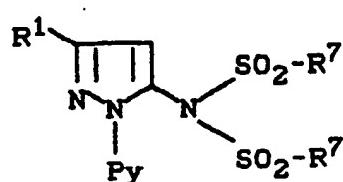
35

wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole d r F rmel (IV)

50
- 15 -

3520330

5



(IV)

10

in welcher

R¹, R⁷ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

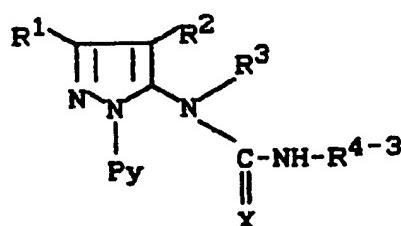
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

oder man erhält

20 h)

die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih)

25



(Ih)

30

in welcher

R⁴⁻³ für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

35

R¹, R², R³, X und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

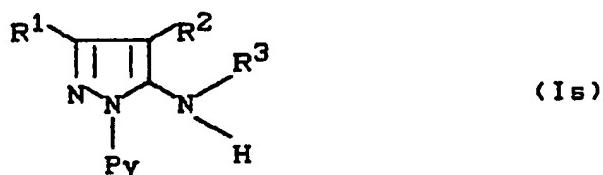
OP-006300

51

3520330

5 wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel
(I₆),

10



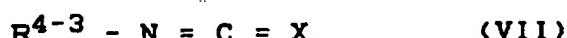
15

in welcher

R¹, R², R³ und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

20

mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



in welcher

25

R⁴⁻³ und X die oben angegebene Bedeutung haben,

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmit-
tels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
bindemittels umsetzt,

oder man erhält

i)
35

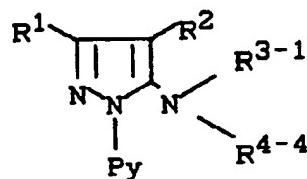
die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivate der Formel (Ii),

07-06-05

52
- ✓ -

3520330

5



(II)

10

in welcher

R⁴⁻⁴ für Alkyl steht,

15

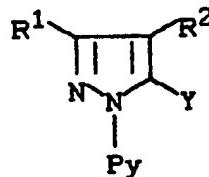
R³⁻¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht und

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII),

25



(VIII)

in welcher

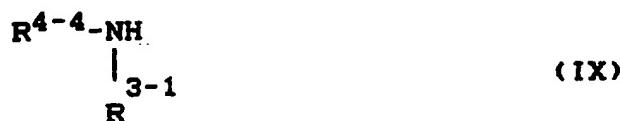
30

Y für Halogen steht und

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

5 mit Aminen der Formel (IX),



10 in welcher

R^{4-4} für Alkyl steht und

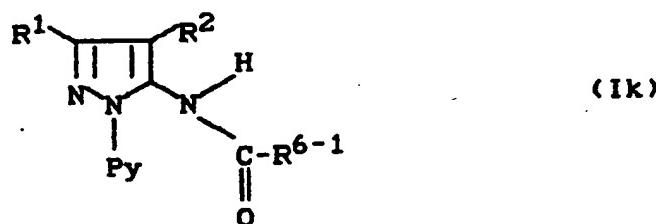
R^{3-1} für Wasserstoff oder Alkyl steht,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

20 oder man erhält

k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ik),

25



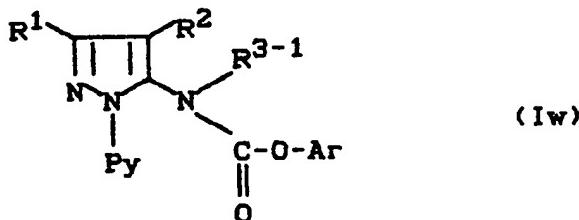
30

in welcher

35 R^{6-1} für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls sub-

5 stituiertes Arylthio, für Alkylamino, Di-alkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht, und

10 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,
15 wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),



20 in welcher

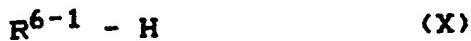


25 R^{3-1} für Wasserstoff oder für einen Rest $-C-O-Ar$ steht, wobei

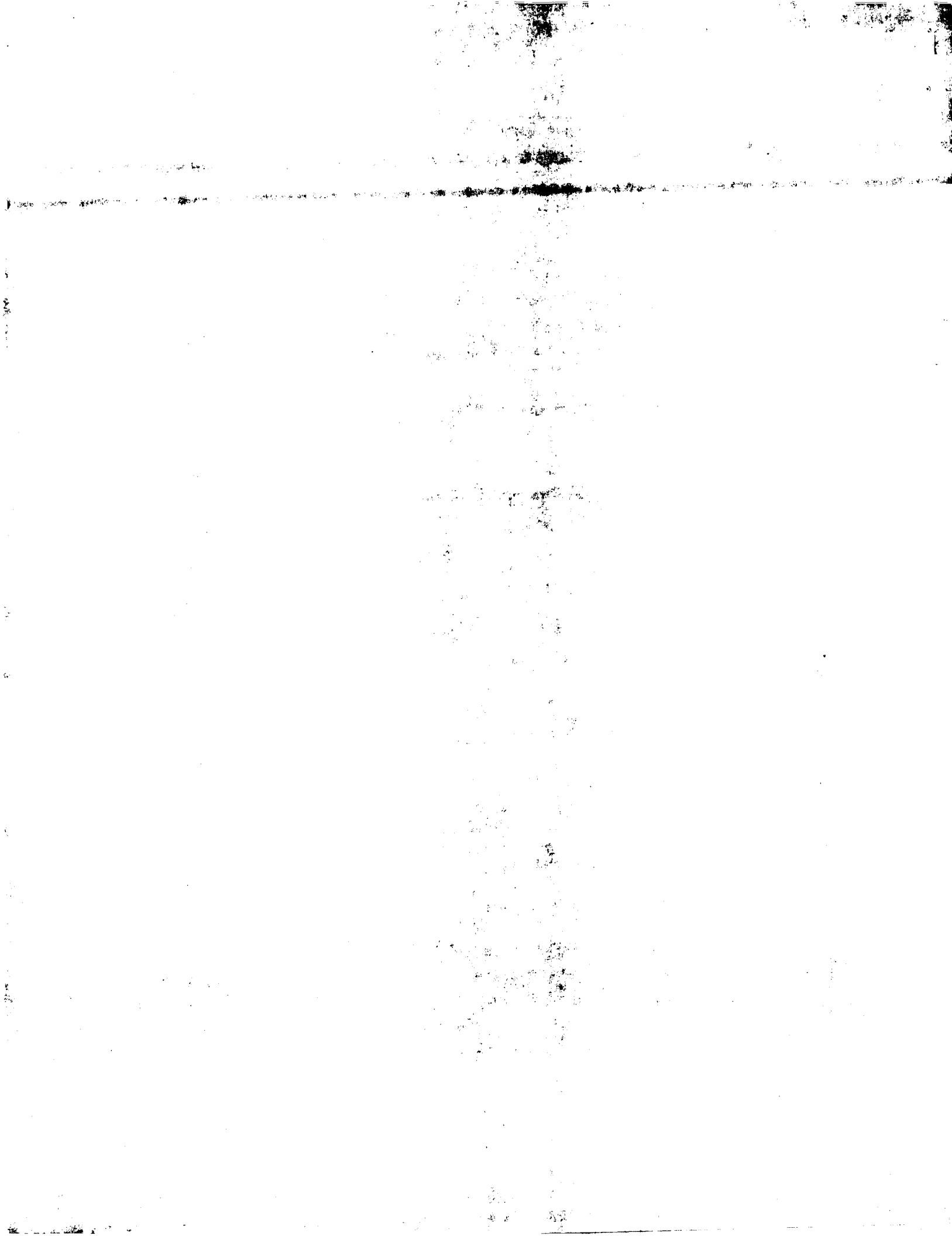
Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht
und

30 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (X),



in welcher



07-06-19

55
- 20 -

3520330

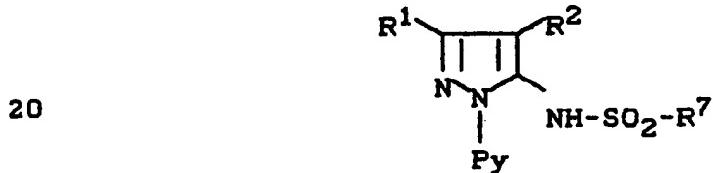
5 R⁶⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basi-
schen Katalysators umsetzt,

10 oder man erhält

1) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyra-
zol-Derivaten der Formel (Ix),

15 wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix),



in welcher

25 R¹, R², R⁷ und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

entweder mit Salzen der Formel (XI),

30 M[⊖] - G[⊖]

(XI)

in welcher

35 M für ein Äquivalent ein s anorganischen oder
organisch n Kations steht und

G[⊖] für ein Äquivalent eines ge ignet n Gegenions
st ht,

5 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
am Stickstoff der Sulfonamidgruppe ein Salz bildet.

10 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) herbizide, insbesondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen.

15 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) neben einer deutlich verbesserten allgemein-herbiziden Wirksamkeit gegenüber Schadpflanzen auch eine erheblich verbesserte Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen als die aus dem Stand der Technik bekannten 5-Amino-1-aryl-pyrazole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, welche chemisch und wirkungsgemäß naheliegende Verbindungen sind.

20 Die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind 25 Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R¹ für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

30 R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei
 ||
 0

07-06-197

57

- 26 -

3520330

5 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl
10 mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen,
15 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxyl, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei
20 als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen:
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
25

R³ für Wasserstoff, für einen Rest -C-R⁶

||

X

oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht,

30

R⁴ für Wasserstoff, für einen Rest -C-R⁶ oder für

||

X

in n R st -S(O)_n-R⁷ st ht, für geradkettiges oder

35

- 5 verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für den Fall, daß R³ für einen Rest -SO₂-R⁷ steht auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, wobei
- 10
- 15 R⁶ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 20 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
- 25
- 30
- 35 R⁷ für jeweils geradkettiges oder verzw igt s Alkyl oder Halog nalkyl mit j weils 1 bis 4 Kohlenstoff-

- 5 atomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfache oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
- 10 15 x für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- Py 20 für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder verschiedenen substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest
- S(O)_m-R⁹, wobei
- 30 R⁹ für Amino, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 9 gleich n der verschiedenen Halogenatomen steht und
- m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

60
- -

07-06-1966

3520330

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),
5 bei welchen

10 R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

15 R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,
Brom, Iod oder für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei
||
O

20 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder
i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl,
Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxy-
methyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl,
Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methyl-
amino, Ethylamino, Dimethylamino, Trifluormethyl,
Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlor-
ethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl,
Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl,
2-Bromethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl,
25 für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom,
Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopro-
pyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils
gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder
verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder
30 Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy,
Phenylthio oder Phenylamino steht,

35 R³ für Wasserstoff, für einen Rest -C-R⁶ oder für
||
X

einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht,

5

X

||

- R⁴ für Wasserstoff, für einen Rest -C-R⁶ oder für
 einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht, für Methyl, Ethyl, n-
 oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht oder
 für den Fall, daß R³ für einen Rest -SO₂-R⁷ steht,
 auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines
 Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-,
 Kupfer-, Zink-, Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt-
 oder Nickelions steht, oder für ein gegebenenfalls
 ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch
 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder
 t-Butyl oder Phenyl substituiertes Ammoniumion
 steht, wobei
- R⁶ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
 n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl, Allyl,
 Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl,
 Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Meth-
 oxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino,
 Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluor-
 methyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluor-
 chlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Di-
 chlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Brom-
 ethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für je-
 weils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder
 verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder
 Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclo-
 pentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls
 in- bis dr ifach, gleich oder verschieden durch
 Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluorm thyl

OP-06-005

62

3520330

5 substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder
Phenylamino steht,

R⁷ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-
oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlor-
methyl, Trifluormethyl oder für gegebenenfalls ein-
bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl,
Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes
Phenyl steht,

15 x für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

Py für jeweils ein- bis vierfach, gleich oder ver-
schieden substituiertes 2-Pyridyl oder 4-Pyridyl
steht, wobei als Substituenten in Frage kommen:
Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl,
Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl,
Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,
Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl,
Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Di-
fluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Tri-
fluorchlorethyl, Trifluorethyl, Difluordichlor-
ethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl,
30 Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlorfluor-
methoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Di-
chlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluorethoxy,
Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluor-

OT 06-15

63

3520330

5 ethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlor-
ethoxy, Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^9$,

wobei

10 R^9 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino,
Diethylamino, Fluordichlormethyl, Difluormethyl,
Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluor-
methyl, Methyl oder Ethyl steht und

15 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungs-
beispielen genannten Verbindungen die folgenden 5-

Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I)

20 genannt:

25

30

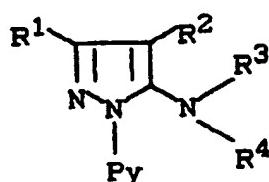
35

07-00-00

64

3520330

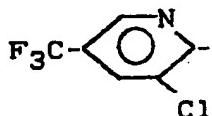
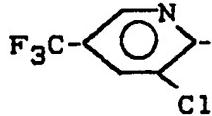
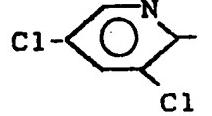
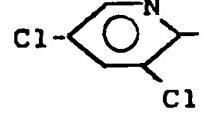
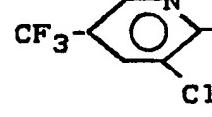
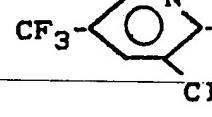
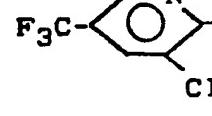
5

10 Tabelle 1:

	R^1	R^2	R^3	R^4	Py
15	H	NO_2	H	H	
20	H	NO_2	$-\text{CO-C}_2\text{H}_5$	H	
	H	Cl	H	H	
25	H	Cl	$-\text{CO-C}_2\text{H}_5$	H	
30	H	NO_2	$-\text{CO-C}_2\text{H}_5$	CH_3	
35	H	NO_2	H	H	

5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

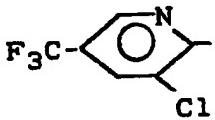
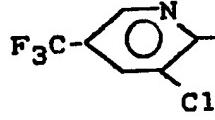
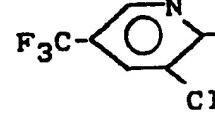
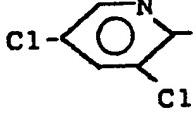
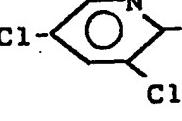
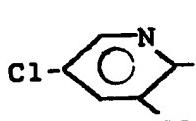
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
10	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	
15	H		-CO-OC ₂ H ₅	H	
20	H		-CO-OC ₂ H ₅	H	
	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H	
25	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H	
30	H	NO ₂	-C ₄ H ₉ -n	H	
35	H	NO ₂	H	H	

66

3520330

5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

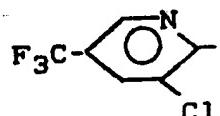
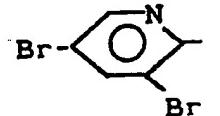
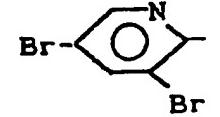
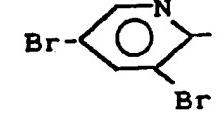
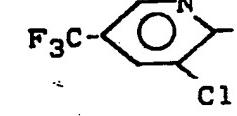
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
10	CH ₃	NO ₂	H	H	
15	H	NO ₂	-CO-OCH ₃	H	
20	H	NO ₂	-CO-NH-C ₃ H ₇ -i	H	
25	H	NO ₂	-CO-O-	H	
30	H	NO ₂	-CO-NH-CH ₃	H	
35	H	NO ₂	-SO ₂ -CH ₃	-SO ₂ -CH ₃	

07-06-1966

67

3520330

5 Tabelle 1 (Fortsetzung)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
10	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ -n	
15	H	NO ₂	H	H	
20	H	NO ₂	H	H	
25	H	-CO-OC ₂ H ₅	H	H	
30	CH ₃	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	

35

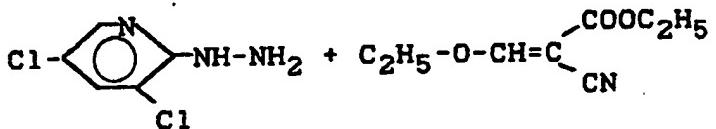
OPTIKOCHEN

68

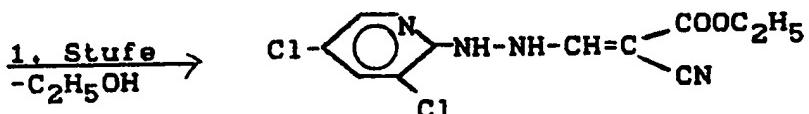
3520330

5 Verwendet man beispielsweise N-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-hydrazin und Ethoxymethylenmalonsäuremonoethyl-esternitril als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfundungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

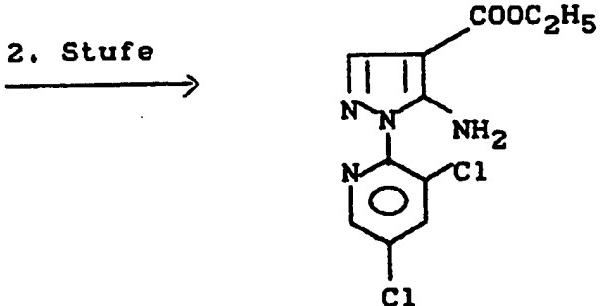
10



15



20



25

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-pyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol als Ausgangsstoff, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfundungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

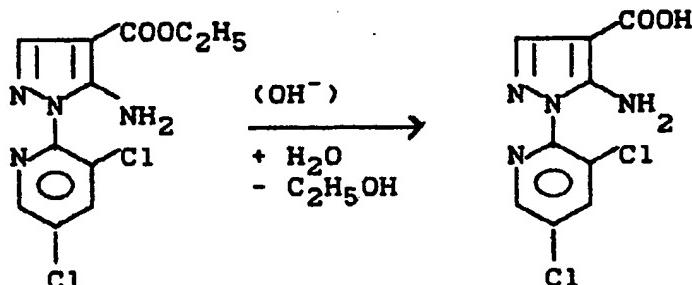
35

OP-06-16

69

3520330

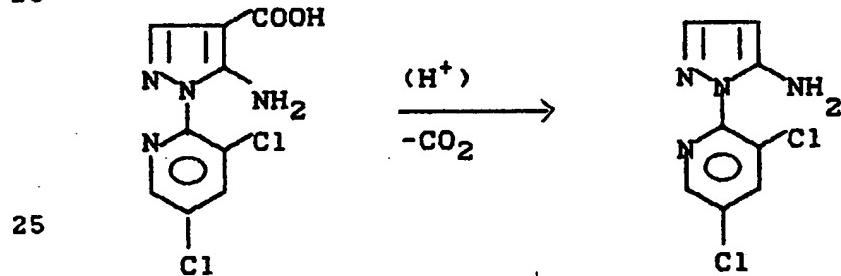
5



10

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-
 15 pyrid-2-yl)-pyrazol-4-carbonsäure als Ausgangsstoff ,
 so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen
 Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstel-
 len:

20



25

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-
 30 dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Propionylchlorid als
 Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des
 erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende
 Formelschema darstellen:

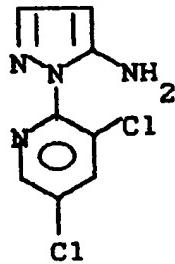
35

70

- 80 -

3520330

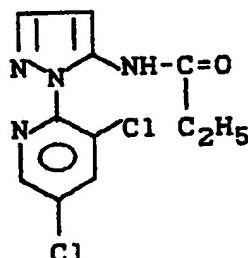
5

+ C₂H₅-CO-Cl

(Base)

- HCl

10

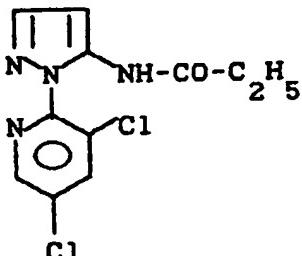


15

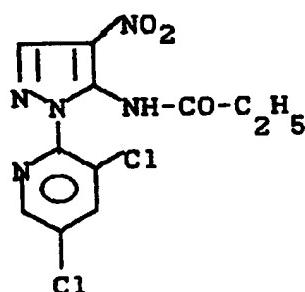
Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-5-propionamido-pyrazol und Salpetersäure als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema

20 darstellen:

25

+ HNO₃(H⁺)- H₂O

30



35

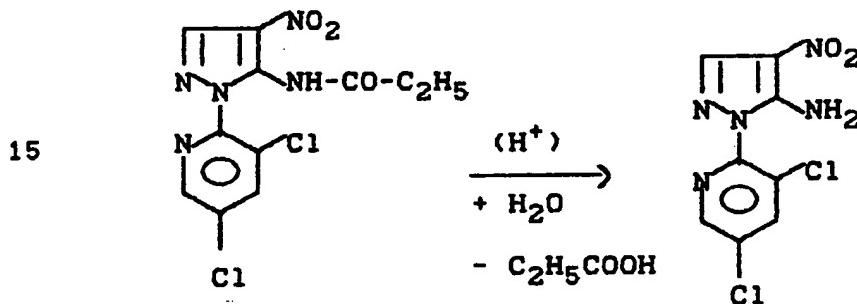
OPT-06-A-1

3520330

71
- 66 -

5 Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlor-pyrid-2-yl)-4-nitro-5-propionamido-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:

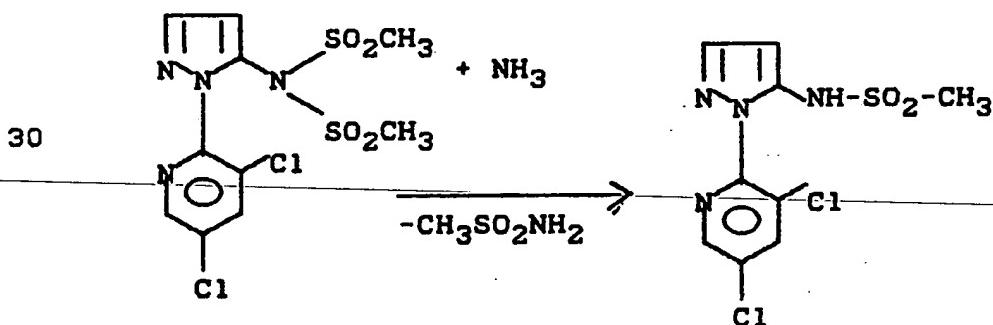
10



20

Verwendet man beispielsweise 5-[N,N-Bis(methansulfon)-amido]-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende

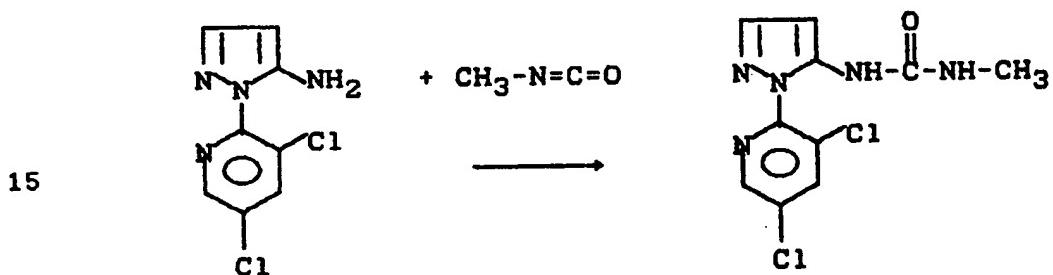
25 Formelschema darstellen:



35

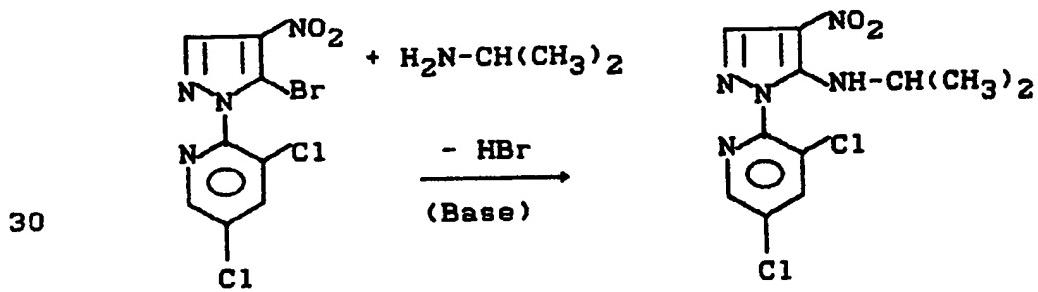
5 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-pyrid-2-yl)-pyrazol und Methylisocyanat als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema darstellen:

10



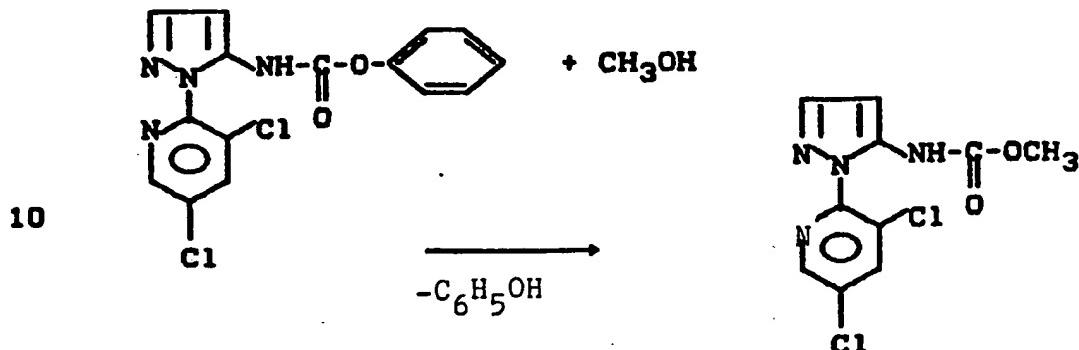
20 Verwendet man beispielsweise 5-Brom-4-nitro-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema darstellen:

25



35 Verwendet man beispielweise 5-Phenoxy carbonylamino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Methanol als Ausgangsstoff , so lässt sich das erfindungsgemäß Verfahren (k) durch das folgende Formelschema darstellen:

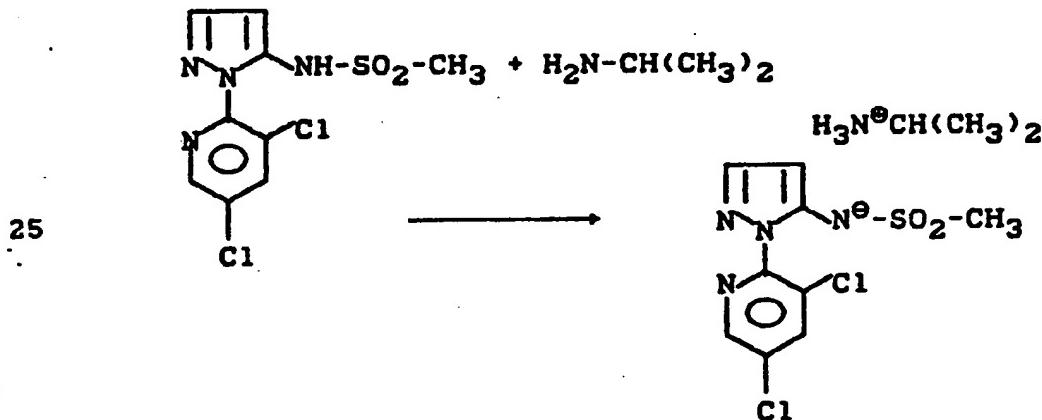
5



15

Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-5-methansulfonamido-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) durch das folgende Formelschema darstellen:

20



30

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Pyridylhydrazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht Py vorzugsweise für diejenigen Reste,

35

OP-OS-330

3520330

74

- - , -

5 die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Pyridylhydrazine der Formel (II) sind bekannt
10 (vgl.z.B. US-PS 4.127.575; US-PS 3.609.158; DE-OS
25 58 399; J.Chem.Soc.C., 1971, 167-174) oder lassen sich nach prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise herstellen, z.B. wenn man Halogenpyridine der Formel (XII),

15

Py - Hal

(XII)

in welcher

20 Py die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom steht,

25 mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Pyridin oder Di-oxan bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt, oder wenn man beispielsweise Aminopyridine der Formel (XIII),

30

Py - NH₂

(XIII)

in welcher

35

- 70 -

5 Py die oben angegebene Bedeutung hat,

in bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure, diazotiert und anschließend ebenfalls in bekannter Weise

10 die so erhältlichen Diazoniumsalze beispielsweise mit Zinn-II-chlorid in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Salzsäure, bei Temperaturen zwischen -20°C und +80°C reduziert.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Acrylnitril-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammen-

20 hang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für R¹ und R² genannt wurden. A steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Dimethylamino.

25 Die Acrylnitril-Derivate der Formel (III) sind bekannt (vgl. DE-OS 31 29 429, DE-OS 32 06 878, EP 34 945; J.Chem.Soc.D 1255; 1970, Can.J.Chem. 48, 2104-2109 (1970); J.Heterocyclic Chem. 19, 1267-1273 (1982); Can.

30 J.Chem. 51, 1239-1244 (1973)) oder können nach bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise erhalten werden.

Die Halogenpyridine der Formel (XII) und die Amino-pyridine der Formel (XIII) sind allgemein bekannte

35 Verbindungen der organischen Chemie.

76
- 91 -

3520330

- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole sind durch die Formel (I_r) allgemein definiert. In der Formel (I_r) stehen R¹ und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. R⁸ steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

15

Die 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole der Formel (I_r) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

- 20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate sind durch die Formel (I_b) allgemein definiert. In dieser Formel (I_b) stehen R¹ und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

25 Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (I_b) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b).

- 30 Di zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoff benötigten 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind durch die Formel (I_s) allgemein definiert.

5 In dieser Formel (Is) stehen R¹, R², R³ und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

10

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is), bei welchen 15 R³ für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (e) oder (f). 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is), in welchen R³ verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (e), (f), (g) oder 20 (h).

Außerdem können 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Id), welche beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (d-α) hergestellt werden, im erfindungsgemäßen 25 Verfahren (d-γ) als Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

Setzt man die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d-α), (d-β) oder (d-γ) erhaltenen mono-alkylierten, -acylierten, -sulfonylierten, -sulfinylierten oder -sulfonylierten Verbindungen erneut nach einem dieser Verfahren um, erhält man die entsprechenden disubstituierten Verbindungen.

- 20 -

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
 (d) weiterhin benötigten Verbindungen sind durch die
 Formel (V), (Va) und (Vb) allgemein definiert. In den
 Formeln (V), (Va) und (Vb) stehen R⁸ vorzugsweise für
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Koh-
 lenstoffatomen und R⁶, R⁷, X und n vorzugsweise für
 10 diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der
 Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
 als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden,
 A¹ steht vorzugsweise für Chlor oder Brom oder für einen

15

O

||

Rest R⁶-C-O, A² steht bevorzugt für Chlor oder Brom
 und A³ steht bevorzugt für Chlor, Brom, Jod,
 p-Toluolsulfonyloxy oder Methoxysulfonyloxy.

20

Die Verbindungen der Formeln (V), (Va) und (Vb) sind
 allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
 25 (e) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-
 pyrazole sind durch die Formel (It) allgemein definiert.
 In dieser Formel (It) stehen R¹, R³, R⁴ und Py vorzugs-
 weise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang
 mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der
 30 Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt
 wurden.

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (It) sind
 erfindungsgemäß Verbindungen und erhältlich mit Hilfe
 35 d r erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c), (d), (g), (i)
 oder (k).

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten elektro-
philen Agenzien sind durch die Formel (VI) allgemein
definiert. In dieser Formel (VI) steht R^{2-1} vorzugsweise
für Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, für Formyl, Alkanoyl
10 mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder
verschieden substituiertes Benzoyl, wobei als Substi-
tuenten in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor,
Chlor oder Brom, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
15 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
insbesondere für Methyl oder Methoxy, Halogenalkyl mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Trifluor-
methyl.

20 A^4 steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für
Chlor oder Brom, für Hydroxy, für Alkyl- oder Aryl-
sulfonyloxy, für Alkanoyloxy oder Aroyloxy. Weiter-
hin verwendbare elektrophile Reagenzien sind Sul-
25 furylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid,
Nitriersäure und andere üblicherweise zu elektrophilen
Substitutionen verwendbare Stoffe.

30 Die elektrophilen Agenzien der Formel (VI) sind ebenso
wie die weiteren üblichen elektrophilen Reagenzien all-
gemein bekannte Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(f) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Acylamino-1-pyridyl-
35 pyrazol sind durch die Formel (Iu) allgemein definiert.

5 In dieser Formel (Iu) stehen R¹, R⁶ und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

10

R²⁻² steht vorzugsweise für Nitra, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, R⁴⁻² steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für 15 Methyl oder Ethyl.

Die 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Iu) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole sind durch die Formel (Iv) allgemein definiert. In dieser Formel (Iv) stehen R¹, R⁷ und Py 25 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

30 Die 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (d).

35 Di zur Durchführung des rfindungsgemäßen V rfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigt n 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind durch die Formel (Is) allgem in definiert.

07.06.1986

81

3520330

5 In dieser Formel (Is) stehen R¹, R², R³ und Py vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt werden.

10

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen. Verbindungen der Formel (Is), bei welchen R³ für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren

15 (a), (b), (c), (e) oder (f).

Verbindungen der Formel (Is), in welchen R³ verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e), (f), (g) oder (h).

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Iso(thio)-cyanate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) steht X für Sauerstoff oder

25 Schwefel und R⁴⁻³ steht, vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschiedenen substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges

30 oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. R⁴⁻³ steht insbesondere für Methyl, Ethyl oder für g g ben nfalls in- bis dreifach, gleich oder

35 verschiedene durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl.

07-06-05

3520330

82

- 4

5

Die Iso(thio)cyanate der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (i) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Halogenpyrazole sind durch die Formel (VIII), allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen R¹, R² und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
15 als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden, Y steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII), sind teilweise bekannt (vgl. z.B. J. Heterocycl. Chem. 18, 9-14
20 (1981)). Noch nicht bekannt sind 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIa)

25



in welcher

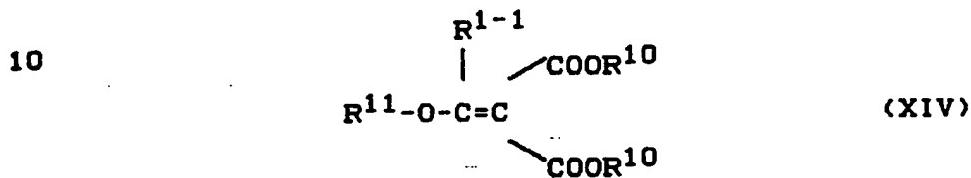
30 R¹⁻¹, R²⁻³, Y¹ und Py¹ für die gleichen Reste wie die entsprechenden Reste R¹, R², Y und Py in der analogen Formel (VIII) stehen, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R¹⁻¹ für Methyl, R²⁻³ für Wasserstoff und
35 Y¹ für Chlor steht, Py¹ nicht für den 5-Nitro-2-pyridylr steht.

07-06-1958

83

3520330

5 Man erhält die noch nicht bekannten 5-Halogen-pyrazole
der Formel (VIIa) beispielsweise, wenn man Alkoxytmethy-
lenmalonester der Formel (XIV),



15 in welcher
15 R^{1-1} die oben angegebene Bedeutung hat und
 R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für Alkyl,
insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen,
20 mit Pyridylhydrazinen der Formel (IIa)

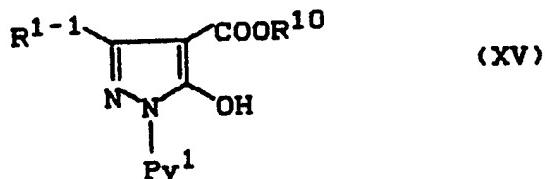


25 in welcher
25 Py^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

zunächst in einer ersten Stufe gegebenenfalls in
30 Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise
Methanol oder Ethanol bei Temperaturen zwischen +10°C
und +80°C umsetzt, und die so erhaltenen Pyrazolcar-
bonsäureester der Formel (XV)

35

5



10

in welcher

R^{1-1} , R^{10} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in einer 2. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Natriumhydroxid bei Temperaturen zwischen +30°C und +70°C decarboxyliert zu Pyrazolinonen der Formel (XVI),

20



25

in welcher

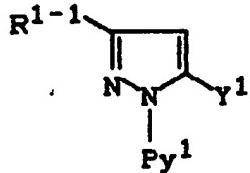
R^{1-1} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

30

und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, wie beispielsweise Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid, nach üblichen, bekannten Verfahren (vgl. z.B. Ber. dtsch. ch. m. G s. 28, 35 (1895) oder Liebigs Ann.

35 Ch. m. 373, 129 (1910)) umgesetzt, und ggf. ebenfalls in der 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIb),

5



(VIIIb)

10

in welcher

 R^{1-1} , Y^1 und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,15 in allgemein üblicher Art und Weise mit elektrophilen
Agenzien der Formel (VI) R^{2-1-A^4}

(VI)

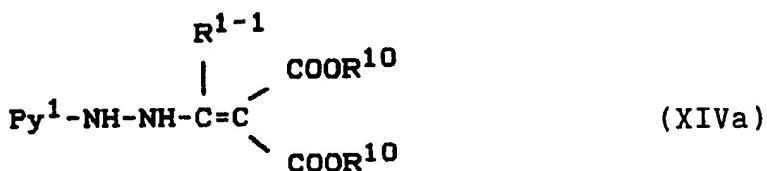
20 in welcher

 R^{2-1} für Halogen, Nitroso, Nitro, Formyl, Alkanoyl oder
Aroyl steht und25 A^4 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

oder mit andren üblichen elektrophilen Reagenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Eisessig, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, wie beispielsweise Acetanhydrid, in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in 4-Stellung substituiert.

35 Da bei der Umsetzung von Alkoxym thyl nmalonester der Form 1 (XIV) mit Pyridylhydrazinen der Formel (IIa) auftretenden Zwischenprodukte der Form 1 (XIVa),

5



in welcher

10

R^{1-1} , R^{10} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

können gegebenenfalls auch isoliert und in einer separaten Reaktionsstufe cyclisiert werden.

15

Die Cyclisierung zu den Pyrazolcarbonsäureestern der Formel (XV) und deren anschließende Decarboxylierung können gegebenenfalls in einer Reaktionsstufe als "Eintopfverfahren" durchgeführt werden (vgl. z.B. Liebigs Ann. Chem. 373, 142 (1910)).

Die Alkoxyimethylenmalonester der Formel (XIV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

25 Bevorzugt sind 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIa), in welcher R^{1-1} , R^{2-3} und Py^1 für die entsprechenden Reste R^1 , R^2 und Py stehen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt

30 wurden, Y^1 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R^{1-1} für Methyl, R^{2-3} für Wasserstoff und Y^1 für Chlor steht, Py nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest steht.

35 In der Formel (VIIa) stehen R^{1-1} , R^{2-3} und Py^1 besonders bevorzugt für die entsprechenden Reste R^1 , R^2

5

und Py, welche bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als besonders bevorzugt für diese Reste genannt wurden, Y¹ steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom, wobei 10 jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R¹⁻¹ für Methyl, R²⁻³ für Wasserstoff und Y¹ für Chlor steht, Py¹ nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest steht.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 15 (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) steht R⁴⁻⁴ vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder 20 n-, i-, s- oder t-Butyl, R³⁻¹ steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl.

25

Die Amine der Formel (IX) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 30 (k) als Ausgangsstoffe benötigten (Bis)Carbamate sind durch die Formel (Iw) allgemein definiert. In dieser Formel (Iw) stehen R¹, R² und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) 35 als b vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden, R³⁻¹ steht für einen Rest -CO-O-Ar oder für Wasserstoff, wobei Ar vorzugsweise für Phenyl steht.

5 Die (Bis)Carbamate der Formel (Iw) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (k) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) steht R^{6-1} vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
15 in den einzelnen Alkylteilen, für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy
20 mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl. R^{6-1} steht insbesondere für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Phenylthio oder Dimethylamino.

25

Die Verbindungen der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (l)
30 als Ausgangsstoffe benötigten 5-Sulfonamido-pyrazole sind durch die Formel (Ix) allgemein definiert. In dieser Formel (Ix) stehen R^1 , R^2 , R^7 und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoff der Formel (I) als
35 bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

gg
- 74 -

07-006-100

3520330

5 Die 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (IX) sind erfundungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfundungsgemäßen Verfahren (d), (e) und (g).

Die zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (1)
10 weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Salze sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. Vorzugsweise verwendet man Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Übergangsmetallhydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder leicht lösliche -chloride, -sulfate, -phosphate oder
15 -nitrate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Calciumhydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrat oder Alkylamine, wie Triethylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Butylamin.

20

Die Salze der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) kommen sowohl für die 1. als auch für die 2. Reaktionsstufe inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykol oder Ethenenglykolmonomethyl- oder -ethylether.

30

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen organische oder anorganische Säuren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Schwefelsäure oder Essigsäure, g geben nfalls auch in G genwart ein r Puffersubstanz, wie beispi lsweise Natriumac tat.

90
- 85 -

07.06.86

3520330

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) in gewissen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +50°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +20°C.

10

Als Säurebindemittel zur Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallcarbonate oder 15 Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann auch direkt in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung der Zwischenprodukte der Formel (IV) durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) ebenso wie bei der einstufigen Reaktionsführung in einem größeren Bereich 25 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise zwischen +50°C und +150°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) setzt man sowohl bei der einstufigen als auch bei der zweistufigen 30 Reaktionsführung pro Mol Pyridylhydrazin der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Acrylnitril-Derivat der Formel (III) und im Fall des zweistufigen Verfahrens gegebenenfalls in der 1. Stufe 35 1,0 bis 10,0 Mol an Aktionshilfsmittel und g gebn- falls in der 2. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Säurebindemittl ein.

91
- 80 -

3520330

5 Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Entfernen des organischen Verdünnungsmittels, Ausfällen des Reaktionsproduktes in Wasser, Absaugen und Trocknen des so erhaltenen Produktes.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen anorganische oder organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man polare Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, wie beispielsweise

15 Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen alle üblicherweise für derartige

20 Esterverseifungen verwendeten Katalysatoren in Frage.

Vorzugsweise verwendet man Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumalkoholat oder Natriumcarbonat, oder Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 100°C.

30

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) setzt man pro Mol an 4-Alkoxy carbonyl-5-amino-pyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1,0 bis 15,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 35 2,5 Mol an saurem oder basischem Katalysator ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur.

07-06-96

92

3520330

- 57 -

5

tionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reini-
gung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach
üblichen Verfahren.

10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungs-
verfahrens (c) kommen ebenfalls anorganische oder
organische, vorzugsweise polare Lösungsmittel in Frage.

Insbesondere sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol,
15 Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser ge-
eignet.

Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungs-
verfahrens (c) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere
20 anorganische Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure,
Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des
Herstellungsverfahrens (c) in einem größeren Bereich
25 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen
+50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +70°C und +120°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c)
setzt man pro Mol an 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivat
30 der Formel (Ib) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol,
vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Katalysatorsäure ein und
erwärmst für mehrere Stunden auf die erforderliche
Temperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der
Reaktionsprodukte der Form 1 (Ic) erfolgt nach allgemein
35 üblichem Verfahren.

- 5 Bei Verwendung eines sauren Katalysators ist es auch möglich die erfindungsgemäßen Verfahren (b) (Esterverseifung) und (c) (Decarboxylierung) in einem Reaktionsschritt als Eintopfverfahren durchzuführen. Auch in diesem Fall erfolgt die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und
10 Isolierung der Reaktionsprodukte nach allgemein üblichen Methoden (vergl. auch Herstellungsbeispiele).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, cyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform,
20 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie
25 Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Verwendet man Verbindungen der Formeln (V), (Va) oder (Vb) in flüssiger Form, so ist es auch
30 möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Säurebindemittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage.
35

5 Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethyl-
10 amin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
15 des Herstellungsverfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d) setzt
20 man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Verbindung der Formel (V), (Va), bzw. (Vb) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsdurch-
25 führung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Id) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle üblicherweise für derartige elektrophile Substituenten verwendbaren Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die als Reagenzien in Frage kommenden Säuren oder Gemische, wie bspw. Schwefelsäure, Salpetersäure,
30 wie bspw. Schwefelsäure, Salpetersäure,
35 Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid der Nitriersäure, gleichzeitig als Verdünnungsmittel.

07-06-1971

95

3520330

- 60 -

- 5 Es kommen gegebenenfalls auch inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Eisessig oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Verdünnungsmittel in Frage.
- 10 Als Katalysatoren oder Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) kommen ebenfalls die für derartige Reaktionen üblichen Katalysatoren in Frage; vorzugsweise verwendet man saure Katalysatoren wie beispielsweise Schwefelsäure, Eisen-III-chlorid oder
- 15 andere Lewis-Säuren oder Acetanhydrid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen
20 -50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen -20 und +150°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) setzt man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (I), im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
25 5,0 Mol an elektrophilem Agens der Formel (VI) und gegebenenfalls 0,1 bis 10 Mol an Katalysator oder Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ie) erfolgt in allgemein üblicher Art und
30 Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen anorganische oder organische polare Lösungsmittel in Frage. Vorzugswise ist v. rw. ndet man
35 Alk h le, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

5 Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des
10 Herstellungsverfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen +50°C und +120°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) setzt man
15 pro Mol 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Iu) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (If) erfolgt nach üblichen Methoden.
20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen polare organische Lösungsmittel oder deren Gemische mit Wasser in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder deren Gemische mit Wasser.
25

Als basische Reaktionsteilnehmer bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Amine oder Ammoniaklösungen oder Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.
30

35 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C.

07-06-1988

97

3520330

- 62 -

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man pro Mol 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazol der Formel (IV) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Base ein.

10

Die Reaktionsmischung wird in einem geeigneten Verdünnungsmittel so lange gerührt (30 Minuten bis 20 Stunden) bis bei chromatographischer Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Formel (Ig) erfolgt nach üblichen Methoden.

15

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die bei 20 Verfahren (d) genannten Verdünnungsmittel. Verwendet man die Verbindungen der Formel (VII) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

25

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), in

30 Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und +150°C, 35 vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

5 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (h) setzt man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Verbindung der Formel (VII) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ih) erfolgt 10 in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Di-chlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylen-glykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, 25 N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethyl-phosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) kann gegebenenfalls 30 in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt werden.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydrat oder Kaliumhydrat, Alkalimetallcarbonat, wie Natriumcarbonat,

5 Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie ter-
tiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyri-
din, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan
(DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicyclo-
decen (DBU).

10

Es ist jedoch auch möglich, einen entsprechenden Über-
schuß an dem als Reaktionspartner eingesetzten Amin
der Formel (IX) gleichzeitig als Säurebindemittel zu
verwenden.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren
Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen -20°C und +200°C, vorzugsweise bei
20 Temperaturen zwischen 0°C und +150°C.

20

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i)
setzt man pro Mol an 5-Halogen-pyrazol der Formel (VIII)
im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
25 5,0 Mol an Amin der Formel (IX) ein. Die Reaktionsdurch-
führung, Aufarbeitung und Isolierung der Reak-
tionsprodukte der Formel (Ii) erfolgt nach allgemein üblichen
Verfahren.

30

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsge-
mäßen Verfahren (k) kommen inerte organische Lösungs-
mittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man alipha-
tische, oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte
Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol,

35

ORIGINAL INSPECTED

L A 23 743

- 5 Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenechlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether oder Diisopropylether, Ethylenglycoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie
10 Aceton oder Butanon, Methylisopropylketon oder Methyl-isobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, oder Alkohole wie
15 Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Es ist jedoch auch möglich, die als Reaktionskomponenten verwendeten Verbindungen der Formel (X) in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.
20

Das erfindungsgemäße Verfahren (k) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen
25 oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (i) genannten Basen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (k) ebenfalls in einem größeren Bereich
30 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) setzt man pro Mol (Bis)Carbamat der Formel (Iw) im allge-
35

07-06-1981

-
101
-
so-

3520330

5 meinen 1 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 10 Mol der Verbindung der Formel (X) ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ik) erfolgt nach üblichen Verfahren.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) kommen polare organische Lösungsmittel, Wasser oder wäßrige Gemische, in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise 15 Methanol, Ethanol oder Propanol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (1) ebenfalls in einem 20 größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und +80°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +40°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) 25 setzt man pro Mol 5-Sulfonamido-pyrazol der Formel (Ix) im allgemeinen 1,0 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Salz der Formel (XI) oder an Amin ein.

Zur Herstellung der Natrium-, Kalium- oder Ammonium- 30 salze setzt man eine Verbindung der Formel (Ix) in wäßriger Lösung oder einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid, mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid oder einem Amin um und isoliert die Salz durch Abfiltrieren oder durch 35

102

07-06-000

3520330

- 5 Eindampfen der Lösung und reinigt sie gegebenenfalls durch Umkristallisieren.

Die Calcium-, Barium-, Magnesium-, Mangan-, Kupfer-, Nickel-, Zinn-, Eisen- oder Cobaltsalze werden hergestellt aus den Natriumsalzen durch Behandeln mit einem entsprechenden anorganischen Metallsalz, z.B. Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrit. Die Calciumsalze können auch hergestellt werden durch Behandeln einer Verbindung der Formel (Ix) mit Calciumhydroxid.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

- 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala,

5 Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura,
Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta,
Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea,
10 Vicia, Nicotina, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca,
Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria,
Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine,
15 Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum,
Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria,
Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea,
Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.
20 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum,
Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum,
Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist je-
doch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern
erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der
30 Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaff - ,
35

5 Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährige Kulturen eingesetzt werden.

10 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Bekämpfung mono- und dikotyler Unkräuter in monokotylen und dikotylen Kulturen wie beispielsweise Weizen oder Baumwolle einsetzen.

15 Auch die Zwischenprodukte der Formel (VIII) besitzen eine hohe herbizide Wirksamkeit.

20 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polaren Stoffen.

25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

30 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kom-

- 5 men im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B.
- 10 Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie
- 15 Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

- z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
- 20 Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B.
- 25 nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitab-
- 30 lauge und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und
10 Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
15
20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder
25 in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

30 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Un-

- Krautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-di-methylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage.
Auch Mischungen mit N,N-Dimethyl-N'-(3-trifluormethylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff; 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure; 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure; (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure; (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure; 2-[4-(3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-(2-benzylxy-ethylester), -(trimethylsilylme-thylester) oder -(2,2-diethoxyethylester); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat; 3,5-Diod-4-hydroxy-benzonitril; 2-Chlor-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-benzolsulfonamid, 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin; N-Methyl-2-(benzthiazol-2-yloxy)-acetamid; N-(1-Ethyl-propyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin; Chloressig-säure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid; 2-Ethyl-6-me-thyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid; 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin; 2-{4-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]-oxy]-propansäureethylester oder N,N-Diisopropyl-(2,3,3-trichlorallyl)-thiocarbamat sowie weiteren Triazinonen, sind möglich. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

30

Auch Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln sind möglich.

35

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in
10 üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.
15

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren
20 Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

25 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

30

35

OP-00000

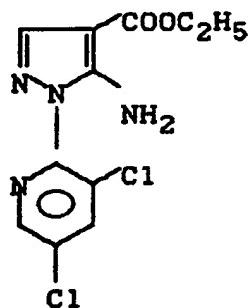
109
-74-

3520330

5 Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

10



15

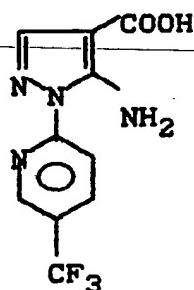
(Verfahren a)

20 16,9 g (0,1 Mol) Ethoxymethylencyanessigsäureethylester und 17,8g (0,1 Mol) 3,5-Dichlor-pyrid-2-ylhydrazin in 150 ml Ethoxyethanol werden 5 Stunden bei 80°C und danach weitere 2 Stunden bei 120°C gerührt. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 25 29,6 g (98 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlor-pyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 98-101°C.

30

35

Beispiel 2:



ORIGINAL INSPECTED

Le A 23 743

110

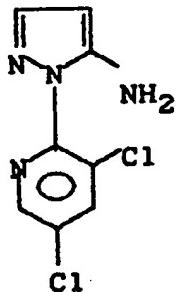
3520330

5 (Verfahren b)

18 g (0,06 Mol) 5-Amino-1-(5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-
4-ethoxycarbonyl-pyrazol in 100 ml 50-%iger wässriger
Ethanolösung werden mit 10 ml 45-%iger wässriger
Natriumhydroxidlösung versetzt und 4 Stunden bei 80°C
10 gerührt. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel
im Vakuum, nimmt den Rückstand in 50 ml Wasser auf und
führt die Mischung in eine Lösung aus 20 ml konzen-
trierter Salzsäure und 50 ml Wasser ein. Der Nieder-
schlag wird abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure
15 gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält
15,4g (94,4 % der Theorie) an 5-Amino-1-(5-trifluormeth-
yl-pyrid-2-yl)-pyrazol-4-carbonsäure vom Schmelzpunkt
196°C (Zers.).

20 Beispiel 3:

25



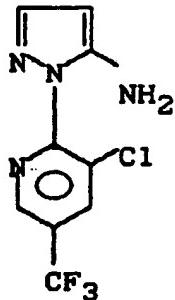
30 (Verfahren c)

16,5g (0,06 Mol) 5-Amino-1-(3,5-dichloropyrid-2-yl)-pyr-
azol-4-carbonsäure werden in einem Gemisch aus 150 ml
Wasser, 75 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Isopro-
pan 1 langsam auf 80°C erhitzt und so lang bei dieser
35 Temperatur gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist.
Die entstandene klar Lösung wird zur Trocknung -
dampft, der Rückstand in Dichlormethan suspendiert,

5 die Suspension mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 12,7g (92 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol als Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS als innerer Standard): $\delta=4.55; 5.55; 7,43; 7.88; 8.30$ ppm.

15 Beispiel 4:

20



25

(Verfahren (b) und (c) als "Eintopfreaktion")
10,5g (0,03 Mol) 5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol in 100 ml wässriger 48-%iger Bromwasserstoffsäure werden langsam auf 80°C erwärmt. Die heftige Gasentwicklung wird durch Zugabe von 5 ml Isopropanol gedämpft und die Reaktionsmischung langsam weiter auf 115°C bis 120°C erhitzt. Nach ca. 2 Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Man röhrt weitere 3 Stunden bei 115°C bis 120°C, entfernt die Bromwassersäure im Vakuum, nimmt den Rückstand in ca. 200 ml Dichlormethan auf und neutralisiert mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung. Die organische Phase wird

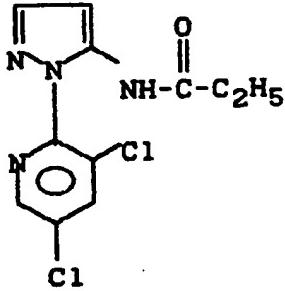
M2
- 27 -

3520330

- 5 abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.
Man erhält 4,7 g (60 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-pyrazol als Öl.
10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 4.1\text{-}5.0; 5.6; 7.5; 8.1\text{-}8.6 \text{ ppm}$.

Beispiel 5:

15



20

(Verfahren d)

- 11 g (0,048 Mol) 5-Amino-1-(3,5-dichloropyrid-2-yl)--
25 pyrazol in 80 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren nacheinander tropfenweise mit 4,3 ml (0,053 Mol) Pyridin und 3,6 ml (0,051 Mol) Propionylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe röhrt man weitere 5 Stunden, verdünnt mit 70 ml Dichlormethan, wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter
30 Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 12,5g (91,4 % der Theorie) an 5-Propionamido-1-(3,5-Dichlor-pyrid-
35 2-yl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 116-124°C.

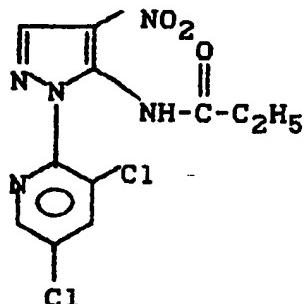
OP-06 005

3520330

- 113

5 Beispiel 6:

10



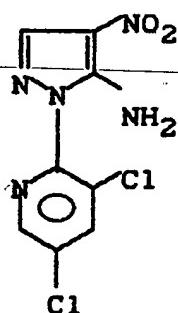
15 (Verfahren e)

9,0 g (0,032 Mol) 5-Propionamido-1-(3,5-dichlor-pyrid-2-yl)-pyrazol und 3,2 ml (0,035 Mol) Acetanhydrid in 35 ml Eisessig werden bei 10°C mit 1,5 ml (0,033 Mol) 98-%iger Salpetersäure versetzt und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung im Vakuum eingeengt, der Rückstand in 100 ml Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 9,3g (89 % der Theorie) an 5-Propionamido-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-nitro-pyrazol vom Schmelzpunkt 53°C-56°C.

Beispiel 7:

30

35



114
- 29 -

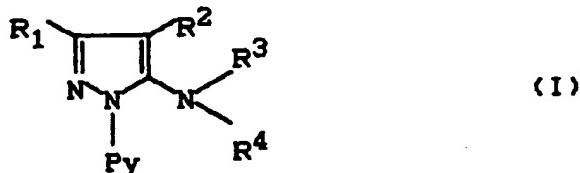
3520330

5 (Verfahren f)

5 g (0,015 Mol) 5-Propionamido-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-nitro-pyrazol und 10 ml konzentrierte Salzsäure in 15 ml Ethanol werden 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 400 ml Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 3,8 g (92 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-nitro-pyrazol vom Schmelzpunkt 194°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I):

20



25

30

35

115

- 88 -

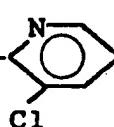
3520330

Tabelle 2:

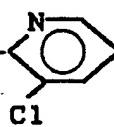
5

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py	physikal. Konstante
Nr.						F _p :
8	H	C ₂ H ₅ O-CO-	H	H	- 	130-132°C

10

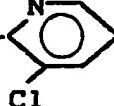
9	H	C ₂ H ₅ O-CO-	H	H	- 	F _p : 104-110°C
---	---	-------------------------------------	---	---	--	-------------------------------

15

10	H	HOOC	H	H	- 	F _p : 167°C (Zers.)
----	---	------	---	---	--	--------------------------------------

20

11	H	H	H	H	- 	F _p : 77-79°C
----	---	---	---	---	--	-----------------------------

12	H	H	-CO-C ₂ H ₅	H	- 	F _p : 80-82°C
----	---	---	-----------------------------------	---	--	-----------------------------

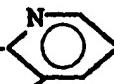
25

13	H	H	-CO-C ₂ H ₅	H	- 	F _p : 110-114°C
----	---	---	-----------------------------------	---	--	-------------------------------

30

14	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	- 	F _p : 128-130°C
----	---	-----------------	-----------------------------------	---	--	-------------------------------

35

15	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	- 	F _p : 114-118°C
----	---	-----------------	-----------------------------------	---	--	-------------------------------

Le A 23 743

ORIGINAL INSPECTED

116

- 34 -

3520330

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5

Bsp.

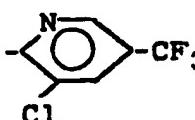
Nr.

R¹R²R³R⁴

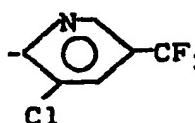
Py

physikal.
Konstante

10	16	H	NO ₂	H	H		Fp: 114°C
----	----	---	-----------------	---	---	--	--------------

17	H	NO ₂	H	H		Fp: 79-84°C
----	---	-----------------	---	---	--	----------------

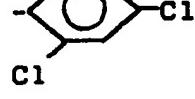
15

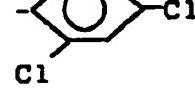
18	H	H	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 79-84°C
----	---	---	-----------------------	---	---	----------------

20

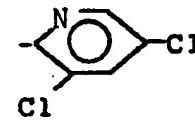
19	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 127-132°C
----	---	-----------------	-----------------------	---	--	------------------

25

20	H	H	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 106°C
----	---	---	-----------------------	---	--	--------------

21	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 112°C
----	---	-----------------	-----------------------	---	--	--------------

30

22	H	H	-SO ₂ -CH ₃	H		Fp: 52-54°C
----	---	---	-----------------------------------	---	--	----------------

35

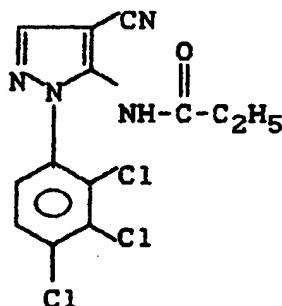
117
- 82 -

3520330

5 Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nach-
stehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz
10 eingesetzt:

15



(A)

20

4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-
pyrazol

(bekannt aus DE-OS 32 26 513)

25

30

35

5 Beispiel A

Pre-emergence-Test / Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen boniert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

30

Eine deutliche Überlegenheit in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel:
7.

35

OP-DE-00

119

3520330

- 84 -

5

Beispiel B.

Post-emergence-Test / Gewächshaus

- 10 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 20 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach 25 drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

- 30 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit sowie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z.B. die V rbindung gemäß 35 dem Herstellungsb ispi 1: 7.

THIS PAGE BLANK (useful)